

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-080846

(43)Date of publication of application : 22.03.1994

(51)Int.Cl.

C08L 23/26
C08K 5/521
C08L 29/04
C08L 51/06

(21)Application number : 03-334382

(71)Applicant : TAOKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.11.1991

(72)Inventor : KUSAYAMA SENJI
KOJIMA TSUNEO
MATSUDA EIJI

(54) ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER COMPOSITION AND ROLL-PROCESSING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the composition excellent in its roll-processing property on a kneading work and not deteriorating the original performance of an ethylene-vinyl acetate copolymer saponified product or its graft product.

CONSTITUTION: The ethylene-vinyl acetate copolymer composition comprises an ethylene-vinyl acetate copolymer saponified product or its graft product mixed with a phosphate ester. The composition has no adhesivity to rolls even when kneaded under heating, and is excellent in the roll-processing property on the kneading work and also in safety on the work without affecting the performance of the product.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-80846

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/26	L D M	7107-4 J		
C 0 8 K 5/521				
C 0 8 L 29/04				
51/06	L L D	7142-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平3-334392

(22)出願日 平成3年(1991)11月22日

(71)出願人 000216243

田岡化学工業株式会社

大阪府大阪市淀川区西三国4丁目2番11号

(72)発明者 草山 徳治

大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡
化学工業株式会社内

(72)発明者 小島 廣男

大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡
化学工業株式会社内

(72)発明者 松田 英治

大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡
化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 エチレン-酢酸ビニル共重合体系組成物及びそれを用いるロール加工法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、混練り作業時のロール加工性に優れ、かつエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物の本来の性能を損なわない組成物の提供。

【構成】 エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物にリン酸エステル類を混有して成ることを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体系組成物。

【効果】 本発明のエチレン-酢酸ビニル共重合体系組成物は、加熱下での混練り時にもロールに対する付着性がなく、作業時のロール加工性に優れ、作業の安全性にも優れ、更に製品の性能への影響がない等の優れた効果を奏する。

(2)

特開平6-80846

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物にリン酸エステル類を混有して成ることを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体系組成物。

【請求項2】リン酸エステル類の混有量が、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物100部に対して0.001～30重量部であることを特徴とする請求項1に記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体系組成物。

【請求項3】ロール加工用途に用いることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体系組成物。

【請求項4】エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物にリン酸エステル類を混有して成るエチレン-酢酸ビニル共重合体系組成物を用いることを特徴とするロール加工法。

【請求項5】リン酸エステル類の混有量が、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物100部に対して0.001～30重量部であることを特徴とする請求項4に記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体系組成物を用いるロール加工法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物の主としてロール加工における改善に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物は、いわゆる反応性ホットメルト接着剤、塗料、制振材その他シール材等に使用されるが、その際必要な各種添加剤を混合し、シート化、ペースト化或いは粉体化して目的の製品に仕上げる事が行われている。

【0003】通常、この混合はバンバリーミキサーや回転ロール機等で混練りされるが、この混練り作業時の中でも特にロール加工性は重要な位置を占めている。例えば混練り加工時の問題として、主に充填剤（フィラー）の分散性、混練りの効率化、混練り物のロール加工性などが問題とされる。特に、バンバリーミキサー等の密閉式混練り機による混練り作業の場合、通常その下にオープンロールが設置されており、バンバリーで混練りされた混練り物の温度は80～180℃に発熱しており、これをオープンロール上で受け止めて、次の工程に適する様に混合均一化、次でシート化等を行うものである。

【0004】ここで、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物に対し各種添加剤を配合して機能性を付与する等の場合、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物は分子内に存在する水酸基の影響により金属に対する接着性

2

が著しく向上している為、熔融温度以上ではロールに付着し、各種添加剤、例えば老化防止剤、紫外線吸収剤等との配合が困難となる。例えば、混練時に混練物が受けロール上に付着し、混練り物がロールから遊離しないという現象が発生する。この場合、特に工業用大型ロールにおいて、作業時の付着発生は添加剤の不均一化を招き、製品の性能を損ねると同時に作業者の安全性に欠け、作業効率も著しく低下する。

【0005】この問題を回避するため、ロール温度およびロール間隙の調整等の手段が用いられているが、何れもその効果は充分でなく、未だ完全には解決されていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の問題点を解決し、即ち混練り作業時のロール加工性に優れ、かつエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物の本래の性能を損なわない方法について鋭意研究、検討の結果、本発明に到達したものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物にリン酸エステル類を混有して成ることを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体系組成物である。

【0008】また、本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物にリン酸エステル類を混有して成るエチレン-酢酸ビニル共重合体系組成物を用いることを特徴とするロール加工法である。

【0009】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明に用いられるリン酸エステル類としては、二水素アルキルエステル(RCOP(O)(OH)₂)、水素ジアルキルエステル(R₂OP₂H)、トリアルキルエステル(R₃OP)、或いは二水素アルキルエステルと水素ジアルキルエステルの混合物の塩の形をしいわゆるリン酸エステル型アニオン活性剤などが挙げられ、これらのリン酸エステル類は、部分または完全中和物の形で用いられる。ここで Rは更に置換されていてもよい炭素数 1～20の脂肪族若しくは芳香族炭化水素、炭素数1～20の脂肪族若しくは芳香族のはカルボン酸若しくはスルホン酸の残基等を表す。

【0010】これらのリン酸エステル類は、高級アルコールまたはフェノール類と無水リン酸(P₂O₅)或いはオキシ塩化リン(PCl₃)などとの反応によって得られる。これらの一部は微量の帯電防止剤或いは界面活性剤として知られている。

【0011】本発明に用いられるリン酸エステル類は、これら単独或いは混合して用いられ、また、これらはリン酸エステル型アニオン活性剤とか、部分中和物或いは完全中和物であったり、更にこのリン酸エステル塩は、

(3)

特開平6-80846

3

高級アルコールと無水リン酸 (P_2O_5) あるいはオキシ塩化リン ($POCl_3$) との反応によって合成されるものでもよい。

【0012】ここで、更に置換されていてもよい炭素数1~20の脂肪酸又は芳香族炭化水素として具体的には、オレイル基、ラウリル基、セチルアルコールエチレン付加体、ノニルフェノールエチレン付加体或いはポリオキシアルキレン残基などが挙げられる。

【0013】本発明に好適に用いられるこれらリン酸エステル類は、次の具体的例示により、一層明らかとなる。すなわち、エレクトロストリッパーN (花王アトラス社製・ジアルキルホスフェート類)、エレクトール#200 (日本油脂社製・リン酸エステル系)、エリミナS-12 (丸善油化社製・アルキルホスフェート)、ザンスタットNo.6 (三洋化成社製・リン酸エステル)、ザンスタット230-D (三洋化成社製・リン酸エステル)、エレノン No.19M、エレノン No.20、エレノン No.193 (以上第一工業製薬社製・アルキルホスフェート)、エフコール301、エフコール302、エフコール310 (以上松本油脂社製・リン酸エステル誘導体)、Separon A、Separon B (以上大京化学社製・ポリグリコールリン酸エステル)、ゼレックスOK (ミヨシ油脂社製・リン酸化高級アルコール)、JAA502K (一方性油脂社製・ポリオキシエチレンリン酸エステル)、Galtstat (ゼネラルアニリンフィルム・リン酸エステル)、ニッコールP (日本サーファクタント社製・高級アルコールリン酸エステル) 等が、具体的例示として挙げられる。

【0014】本発明にいうエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物は公知のエチレン-酢酸ビニル共重合体 (以下EVAと略称する) を公知の方法によってケン化することにより得られるものが使用され、またその変性物(グラフト化物)もグラフト反応によって該ケン化物を公知の方法によってグラフト化することによって製造されるものが使用される。

【0015】本発明に好ましく用いられるEVAは、酢酸ビニル含量が約5%~80%、好ましくは10%~55%で、メルトインデックス (ASTMD-1238) が0.5~500 gr/10min の範囲のものが挙げられる。

【0016】このEVAのケン化物 (以下EVOHと略称する) の製造方法は、EVAを有機溶媒に溶解させて行うか、或いはEVAをベレット状又は粉末状で行う方法のいずれの方法によって製造されたものでもよい。このケン化反応に用いられるアルカリ触媒は、アルカリ金属のアルコラート、特にナトリウム・メチラート、ナトリウム・エチラートやアルカリ金属の水酸化物、特に水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等が好んで使用される。

【0017】次に、本発明に用いられるエチレン-酢酸

4

ビニル共重合体のケン化グラフト化物 (以下EVOH-g-COOHと略称する) は、前記したEVOHをエチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物等により、こうちの方法でグラフト化反応させることによって得られる。

【0018】具体的には、該EVOHをキシレン、ベンゼン等の芳香族系炭化水素溶媒に溶解し、 γ -ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等のヒドロ過酸化物、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイド等の過酸化ジアルキル類、過酸化ジアシル、アルキルデンパーオキサイド類あるいはアゾビスイソブチロニトリル等の重合開始剤を用いて、エチレン系不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト化して得る方法と、不均一系で得た粉体あるいはベレット状のEVOHを低沸点アルコール中に分散させエチレン系不飽和カルボン酸またはその無水物を重合開始剤を用いてグラフトさせて得る、何れの方法で得られたものであってもよい。ここで、グラフト化の反応温度はラジカル開始剤の分解開始温度以上であればよい。また、グラフト率も、特に制限はないが、一般には0.1~15%の範囲がよい。

【0019】ここで、エチレン性不飽和カルボン酸又はその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の単独又は組み合わせを挙げることができる。

【0020】本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物にリン酸エステル類を混有して成ることを特徴とするものであるが、このリン酸エステル類の混有量は、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物100部に対して0.001~30重量部、好ましくは0.01~15重量部である。

【0021】リン酸エステルの混有の方法は、その目的とする際に混合されていれば良く、予めエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物若しくはそのグラフト化物に添加しておくか、混練時に同時に添加するか、両者が混合された状態で例えばロール加工に供すれば、本発明の目的は達成される。本発明のエチレン-酢酸ビニル共重合体系組成物には、更にその使用目的に応じて各種添加剤、例えば軟化剤、充填剤、顔料、可塑剤、加工助剤、老化防止剤の一種以上が配合される。

【0022】

【発明の効果】本発明のエチレン-酢酸ビニル共重合体系組成物は、加熱下での混練り時にもロールに対する付着性がなく、作業時のロール加工性に優れ、作業の安全性にも優れ、更に製品の性能への影響がない等の優れた効果を奏する。

【0023】

【実施例】以下に本発明を実施例をあげて、更に詳しく

50

(4)

特開平6-80846

5

説明するが、本発明はこれら各案件は実施例に限定されるものではない。なお、各実施例中部および%は特記しないかぎり重量基準である。

【0024】合成例1

10Lフラスコに攪拌機および温度計、冷却管、窒素導入管を設置し、フラスコを窒素ガスで置換した後、メタノール600部およびペレット状EVA（酢酸ビニル含有量40重量%、 $MI: 60 \text{ g/10min}$ ）250部を仕込み、30℃以下で28%のナトリウムメトキサイドのメタノール溶液160部を加え45～50℃にて3時間反応させた後、40℃以下に冷却し、濾過してペレットを分別して取り出し、600部のメタノールで2回洗浄し、鹸化率27.5%のEVOHを得た。

【0025】合成例2

10Lフラスコに攪拌機および温度計、冷却管、窒素導入管を設置し、フラスコを窒素ガスで置換した後、キシレン300部、メタノール100部およびEVA（酢酸ビニル含有量32%重量%、 $MI: 60 \text{ g/10min}$ ）100部を仕込み、45～50℃に加温、完全溶解したことを確認した後、28%のナトリウムメトキサイドのメタノール溶液の35部を加え45～50℃にて40分反応させた後、水270部を添加して反応を停止し室温まで冷却の後、反応物を取り出し、メタノール250部を入れたミキサーに投入し、再沈殿法によりポリマーを取り出して鹸化率29.5%のEVOHを得た。

【0026】合成例3

1Lフラスコに攪拌機および温度計、冷却管、窒素導入管を設置し、フラスコ内を窒素ガスで置換した後、メタノール500部および合成例1で得られたEVOH100部を仕込み、50℃に昇温し均一に溶解した後、アクリル酸2.5部を投入し、次いで、アゾビスイソブチロニトリル0.2部を加え1時間保温した後40℃まで冷却後濾過によって、ポリマーを濾別し、EVOH-g-COOHを得た。

6

【0027】合成例4

1Lフラスコに攪拌機および温度計、冷却管、窒素導入管を設置し、フラスコ内を窒素ガスで置換した後、メタノール500部および合成例2で得られたEVOH100部を仕込み、50℃に昇温し均一に溶解した後、アクリル酸2.5部を投入し次で、アゾビスイソブチロニトリル0.2部を加え1時間保温した後、40℃まで冷却後濾過によって、ポリマーを濾別してEVOH-g-COOHを得た。

【0028】実施例1～4

試料の調整

合成例1～4によって得られたEVOH又はEVOH-g-COOHを用い、以下の表-1に示した配合組成のコンパウンドを作成し、これを11号バンバリーミキサーで5分間混合を行った後、受けロール（28インチ）での挙動を、以下の「ロール付着測定法」により観察した結果を表-1に示す。

【0029】ロール付着測定法

一般に、ロール加工性の悪いEVOH又はEVOH-g-COOHは温度との関係から見た場合、温度を高くした場合付着しやすく、温度を低くするにしたがって付着性は小さくなりロールから離れやすく、加工性は良くなる。従って、ロール間隙を一定に保ち段階的に温度を上昇させ（5℃間隔昇温）つつ、意図的に付着させ、ナイフでロール状のコンパウンドを所定温度で取り出すことの出来なくなる温度を測定した。この方法に於いて、コンパウンドがロールから取り出すことの出来なくなった温度をコンパウンドロール加工性の指標と定義した。

【0030】表-1の配合組成によるコンパウンドを用いて、上記に従って試料を調整し、前記に従ってロール付着性を測定した結果を表-1に示す。

【0031】

【表-1】

(5)

特開平6-80846

7

8

表-1

実施例 No		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
EVOH又はEVOH-g-COOH	酢酸ビニル含量 (%)	40 合成例 1	32 合成例 2	40 合成例 3	32 合成例 4
	ケン化率 %	22.5	29.5	22.5	29.5
	MI *1	60	60	60	60
リン酸エステル類及び添加量*2	エレノンNo19M *5	0.2			
	エレクトロストリッパーN *6		0.2		
	JAA502K *7			0.2	
ロールからの剥離可能な樹脂表面温度 (℃) *3		90℃	90℃	90℃	90℃
ロール加工性 (評価) *4		◎	◎	◎	◎

【0032】*1 JIS K5760-1965 によるメルトインデックス (単位 g/min)

*2 リン酸エステル類の添加量は、EVOH又はEVOH-g-COOH 100重量部に対する重量部

*3 28インチロール使用

*4 ロール加工性 (判定基準)

優れる◎ 良い○ 悪い△ 極めて悪い×

*5 エレノンNo19M; 第一工業製薬社製・アルキルホスフェート

*6 エレクトロストリッパーN; 花王アトラス社製・

ジアルキルホスフェート塩

*7 JAA502K; 一方性油脂社製・ポリオキシエチレンリン酸エステル

【0033】実施例5~11

30 合成例1~4と同様にして、種々のEVOH及びEVOH-g-COOHを合成し、これらを用いて、前記表-1と同様にしてコンパウンドを作成し、ロール加工性の測定した結果を表-2~表-4として示す。

【0034】

【表-2】

表-2

(6)

特開平6-80846

9

10

EV0H又はEV0H-g-000H		実施例5	比較例1	実施例6	比較例2
EV0H	酢酸ビニル含量 (%)	41	41	41	41
	ケン化率 %	93	93	65	65
	MI *1	27.9	27.9	42.7	42.7
リン酸 エステル 類及び添加 量*2	エレノンNo19M *5	0.1	—	3.0	—
	エレクトロストリ ッパーN *6	—	—	—	—
	JAA502K *7	—	—	—	—
ロールからの剥離可能な 樹脂表面温度 (℃) *3		95	75	100	75
ロール加工性 (評価) *4		◎	×	◎	×

【0035】

【表-3】

(7)

特開平6-80846

11

12

表-3

EVDH又はEVDH-g-COOH		実施例7	実施例8	実施例9	比較例3
EVDH	酢酸ビニル含量 (%)	25	25	25	25
	ケン化率 %	70	70	5	5
	MI *1	2.4	2.4	3.0	3.0
リン酸 エステル類及 び添加 量*2	エレノンNo19M *5	0.1	—	—	—
	エレクトロストリ ッパーN *6	—	0.1	0.3	—
	JAA502K *7	—	—	—	—
ロールからの剥離可能な 樹脂表面温度 (℃) *3		95	95	97	76
ロール加工性 (評価) *4		◎	◎	◎	×

[0036]

【表-4】

(8)

特開平6-80846

13

14

表-4

EVONH又はEVONH-g-COOH		実施例10	比較例4	実施例11	比較例5
EVONH	酢酸ビニル含量 (%)	20	20	20	20
	ケン化率 %	70	70	5	5
	MI *1	2.4	2.4	3.0	3.0
リン酸 エステル 類及び添 加量*2	エレノンNo19M *5	-	-	-	-
	エレクトロストリ ッバーN *6	-	-	-	-
	JAA502K *7	1.0		0.5	
ロールからの剥離可能な 樹脂表面温度 (℃) *3		95	75	97	76
ロール加工性 (評価) *4		◎	×	◎	×

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An ethylene-vinylacetate copolymer system constituent characterized by ****(ing) phosphoric ester to a saponification object or its graft ghost of an ethylene-vinylacetate copolymer, and growing into it.

[Claim 2] An ethylene-vinylacetate copolymer system constituent according to claim 1 with which ***** of phosphoric ester is characterized by being 0.001 - 30 weight section to the saponification object [of an ethylene-vinylacetate copolymer], or graft ghost 100 section.

[Claim 3] An ethylene-vinylacetate copolymer system constituent according to claim 1 or 2 characterized by using for a roll processing use.

[Claim 4] The roll processing method characterized by using an ethylene-vinylacetate copolymer system constituent which **** phosphoric ester to a saponification object or its graft ghost of an ethylene-vinylacetate copolymer, and grows into it.

[Claim 5] The roll processing method using an ethylene-vinylacetate copolymer system constituent according to claim 4 with which ***** of phosphoric ester is characterized by being 0.001 - 30 weight section to the saponification object [of an ethylene-vinylacetate copolymer], or graft ghost 100 section.

[Translation done.]

[Translation done.]